

PAT-NO: JP359091165A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59091165 A

JP 59-91165

TITLE: MAGNETIC PERMEABLE ADHESIVE COMPOSITION

PUBN-DATE: May 25, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SHINOHARA, HIROAKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

FOSTER DENKI KK

DENKI KAGAKU KOGYO KK

COUNTRY

N/A

N/A

APPL-NO: JP57200444

APPL-DATE: November 17, 1982

INT-CL (IPC): C09J003/14, C08F002/44, C08F004/32, C08F020/10

US-CL-CURRENT: 252/62.54

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a magnetic permeable adhesive compsn. having good adhesion, by combining liquid A contg. a ferromagnetic substance, an ester monomer and an org. peroxide with liquid B contg. a reducing component.

CONSTITUTION: Liquid A is prepd. from 10~70pts.wt. ferromagnetic substance (a) such as iron powder or ferrite powder, 10~70pts.wt. ester monomer (b) selected from C<sub>1</sub>~C<sub>13</sub> alkyl (meth)acrylates and C<sub>1</sub>~C<sub>13</sub> hydroxyalkyl (meth)acrylate and not more than 10pts.wt. (per 100pts.wt. ester monomer) reducing component (c) (a compd. capable of accelerating the decomposition of the org. peroxide and facilitating the generation of a free radical) such as tetramethylthiourea. Liquid B is prepd. by dissolving not more than 20pts.wt. (per 100pts.wt. ester monomer) org. peroxide (d) such as benzoyl peroxide in an org. solvent (e). A two-pack adhesive compsn. consists of liquids A and B. Component (d) may be incorporated in liquid A while component (c) may be incorporated in liquid B.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—91165

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和59年(1984)5月25日

C 09 J 3/14

7102—4 J

C 08 F 2/44

7102—4 J

4/32

6911—4 J

20/10

7308—4 J

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 透磁性接着剤組成物

⑰ 出 願 人 フオスター電機株式会社

昭島市宮沢町512番地

⑰ 特 願 昭57—200444

⑱ 出 願 人 電気化学工業株式会社

⑲ 出 願 昭57(1982)11月17日

東京都千代田区有楽町1丁目4

⑳ 発 明 者 篠原弘明

番1号

昭島市宮沢町512番地フオスタ

㉑ 代 理 人 弁理士 山下穰平 外1名

一電機株式会社内

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

透磁性接着剤組成物

## 2. 特許請求の範囲

- (1) A液及びB液の二液からなり、少なくともA液はA液100重量部のうち強磁性体10～70重量部と、アルキル基の炭素数がそれぞれ1～13であるアクリル酸アルキルモノエステル、メタクリル酸アルキルモノエステル、アクリル酸ヒドロキシアルキルモノエステル及びメタクリル酸ヒドロキシアルキルモノエステルから選ばれたエステルモノマー10～70重量部と、有機過酸化物及び該有機過酸化物の分解を促進してラジカルの発生を容易ならしめる化合物のうちいずれか一方のみとを含有し、そして少なくともB液は前記有機過酸化物及び該有機過酸化物の分解を促進してラジカルの発生を容易ならしめる化合物のうち残りの他方のみを含有することを特徴とする

透磁性接着剤組成物。

- (2) B液がアルキル基の炭素数がそれぞれ1～13であるアクリル酸アルキルモノエステル、メタクリル酸アルキルモノエステル、アクリル酸ヒドロキシアルキルモノエステル及びメタクリル酸ヒドロキシアルキルモノエステルから選ばれたエステルモノマーを含有する特許請求の範囲第(1)項記載の透磁性接着剤組成物。
- (3) B液が強磁性体を含有する特許請求の範囲第(1)項記載の透磁性接着剤組成物。
- (4) B液がB液100重量部のうち強磁性体10～70重量部と、アルキル基の炭素数がそれぞれ1～13であるアクリル酸アルキルモノエステル、メタクリル酸アルキルモノエステル、アクリル酸ヒドロキシアルキルモノエステル及びメタクリル酸ヒドロキシアルキルモノエステルから選ばれたエステルモノマーとを含有する特許請求の範囲第(1)項記載の透磁性接着剤組成物。

(5) B液が有機溶剤を含有する特許請求の範囲第(1)項記載の透磁性接着剤組成物。

(6) A液及び/又はB液が0～80℃のガラス転移温度を有する高分子化合物を含有する特許請求の範囲第(1)項記載の透磁性接着剤組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は強磁性体粉末を含有する、且透磁性のアクリル系接着剤に関する。

音響製品、特にスピーカーにおけるフェライトマグネットとヨーク、プレートの接着に関しては、第1図に示すようなヨークとアッパプレートとの間隙部の磁束密度が強力で、かつ均一であることが望ましいが、用いる接着剤の塗布厚さが直接磁束密度の減少につながるため、フェライトマグネット及びプレートの表面平滑度を上げ、できるだけ接着層を薄くすることが要求されている。

従来、フェライトマグネットとヨーク、プレートなどの接着にはエポキシ系接着剤が使

用されている。しかしエポキシ系接着剤は硬化促進するために高温を必要としたり、主剤と硬化剤を精秤、混合したり、又は硬化剤の毒性による皮膚障害をおこすなど作業性に欠点があるうえ、接着性特に衝撃強度及び剝離強度が低いという欠点もある。

又、一般にスピーカー用マグネットとしては、ドーナツ型をした異方性バリウムフェライトマグネットが使用されるが、その製造に関してはあらかじめ金型にバリウムフェライト粉をプレスして磁場成型したあと、焼結されるが、従来のスピーカーではマグネットの厚み精度がそのまま磁束密度の均一性に影響するので、厚みを一定にするため全て研磨されたものが用いられている。この研磨工程は時間と精度を必要とするので、フェライトマグネット生産工程上律速段階となつている。

本発明はエポキシ系接着剤における上記作業性及び接着性の欠点を有せず、そして接着剤組成物自身が強磁性体を含有するので、磁

(3)

(4)

気性能を有し、面精度の悪いフェライトマグネット及びプレートの接着においても、磁束密度を大きく減ずることなく強い接着力を短時間で与えることができる透磁性接着剤組成物を提供するものである。

本発明の透磁性接着剤組成物はA液及びB液の二液からなり、少なくともA液は強磁性体10～70重量部と、アルキル基の炭素数がそれぞれ1～13であるアクリル酸アルキルモノエステル、メタクリル酸アルキルモノエステル、アクリル酸ヒドロキシアルキルモノエステル及びメタクリル酸ヒドロキシアルキルモノエステルから選ばれたエステルモノマー10～70重量部と、有機過酸化物及び該有機過酸化物の分解を促進してラジカルの発生を容易ならしめる化合物のうちいずれか一方のみとを含有し、そして少なくともB液は前記有機過酸化物及び該有機過酸化物の分解を促進してラジカルの発生を容易ならしめる化合物のうち残りの他方のみを含有するこ

とを特徴とするものである。

以下、さらに本発明を詳しく説明する。

本発明の接着剤組成物において、単量体成分のエステルモノマーとしては、それぞれアルキル基の炭素数が1～3のアクリル酸アルキルモノエステル、メタクリル酸アルキルモノエステル、アクリル酸ヒドロキシアルキルモノエステル又はメタクリル酸ヒドロキシアルキルモノエステルが好ましい。具体的には、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ラウリル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート及び2-ヒドロキ

(5)

(6)



シプロビルメタクリレートなどが挙げられる。また1種又は2種以上のエステルモノマーを使用することができる。エステルモノマーは2液のうち、少なくとも一方のA液には含まなければならない。

前記エステルモノマー以外に必要に応じてその他の単量体、例えばグリシジルアクリレート、グリシジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エポキシアクリレート又はエポキシメタクリレートなどのアクリレート又はメタクリレートをA液及び/又はB液に添加する

(7)

イドロパーオキシサイドの必要量は前記モノマー100重量部に対し20重量部以下が好ましい。

有機過酸化物の分解を促進してラジカルの発生を容易ならしめる化合物(以下還元成分という)としてはN,N-ジメチルパラトルイジン、テトラメチルチオウレア、チオウレア、アセチルチオウレア、エチレンチオウレア、金属石けん類、アミン化合物等が代表例である。これら還元成分の単一もしくは混合物の必要量は前記エステルモノマー100重量部に対し10重量部以下が好ましい。

本発明の接着剤組成物はA液及びB液の二液からなる。A液には必須成分としてエステルモノマー10~70重量部と強磁性体10~70重量部と有機過酸化物及び還元成分のうちいずれか一方を含み、B液には必須成分として有機過酸化物及び還元成分のうち残りの他方を含む。A液又はB液は有機過酸化物又は還元成分のいずれか一方のみを含み、両

ことができる。エステルモノマー以外の単量体はエステルモノマー100重量部に対し70重量部以下が好ましい。

強磁性体粉末としては、鉄粉に代表される金属及び合金類、フェライトに代表される金属酸化物などの微粉末が使用される。強磁性体粉末は二液のうち、少なくとも一方のA液には前記エステルモノマー10~70重量部に対し10~70重量部含まれるが、強磁性効果及び粘度への影響などを考慮すると20~50重量部が好ましい。

有機過酸化物は、その分解を促進してラジカルの発生を容易ならしめる化合物と酸化還元反応を起こし、組成物を急速に硬化せしめる。有機過酸化物としては過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキシサイド、ジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシサイド、パラメタンハイドロパーオキシサイド、ピネンハイドロパーオキシサイド、メチルエチルケトンパーオキシサイド等が代表例であるが、ハ

(8)

方を含んではならない。B液も所望により、A液における必須成分であるエステルモノマー及び/又は強磁性体を含むことができる。その両方を含む場合はエステルモノマー10~70重量部に対し強磁性体10~70重量部の割合が好ましく、特にA液におけるそれらの割合とほぼ同一であることが特に好ましい。又、A液及びB液の組成物全体として、エステルモノマー10~70重量部に対し強磁性体10~70重量部の割合を保つ。

又、B液はいわゆるプライマーとして、不活性有機溶媒を含むことができる。有機溶媒に有機過酸化物又は還元成分の有効量を溶解又は分散せしめてプライマーとする。

有機溶媒としては、例えば含ハロゲン化合物、エステル類、炭化水素類、ケトン類、アルコール類、含イオウ化合物及び含窒素化合物、例えば塩化メチレン、トリクロルエタン、パークロルエチレン、酢酸メチル、酢酸エチル、ノルマルヘキサン、シクロヘキサン、ア

セトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、ジメチルスルホキシド、ジメチルフォルムアミドなどあげられる。これらは一種又は二種以上の混合系で用いられるが、沸点40～120℃のものが作業上好ましい。

更にA液及び/又はB液はガラス転移温度0～80℃の高分子化合物を前記エステルモノマー100重量部に対し5～50重量部含むことが好ましい。例えば、クロロプレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフト共重合体及びメタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレングラフト共重合体等が特に好ましく含有される。

更に所望により、可塑剤又は樹脂などを少量含んでもよい。これらの添加はプライマーの被着体表面における均一分布に好ましい結果を与える。又所望により、チキソトロピック剤や、顔料も適宜加えることができるこれらの添加は粘度安定性を増し、強磁性体の沈

(11)

レングラフト共重合体（電気化学工業製、商品名BL-20）150g、メチルメタクリレート450g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート550g、パラフィンワックス（m.p. 48℃）10g、エチレンジオ尿素（大内新興化学工業製、商品名ノックセラー22）20gを混合攪拌し均一な分散液（R-2）を製造した。

R-3:

鉄粉を除いた以外はR-1と同一組成で均一な分散液（R-3）を製造した。

R-4:

テトラメチルチオ尿素100gにアセトン450gとエチルアルコール450gを加えて均一な溶液（R-4）を製造した。

## (2) 有機過酸化物含有液の製造

P-1:

クメンハイドロパーオキシド50gにアセトン950gを加えて均一な溶液（P-1）を製造した。

(13)

降防止に良い結果を与える。

以上述べたように、本発明の接着剤組成物は二液性であり、二液の両方に重合性単量体成分を含有する、いわゆる二液主剤型接着剤としても、或いは又、いわゆるプライマー型二液性接着剤としても使用可能である。

以下実施例及び比較例をもつて説明する。

## (1) 還元成分含有液の製造

R-1:

250メッシュの鉄粉500g、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム（グツドリツ社製、商品名ハイカー1042）300g、メチルメタクリレート450g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート450g及びテトラメチルチオ尿素100gを混合し、ニーダーで24時間攪拌し、均一な分散液（R-1）を製造した。

R-2:

300メッシュの酸化鉄（ $Fe_2O_3$ ）350g、アクリロニトリル-ブタジエン-スチ

(12)

P-2～P-5:

エチレンジオ尿素的の代わりに第1表記載の過酸化物をそれぞれ70g添加した以外はR-2と同一組成を有する均一な分散液（P-2～P-5）を製造した。

第 1 表

No	過酸化物
P-2	クメンハイドロパーオキシド
P-3	ト-ブチルハイドロパーオキシド
P-4	ジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシド
P-5	p-メンタンハイドロパーオキシド

P-6～P-9:

酸化鉄を除いた以外はP-2～P-5と同一組成を有する均一な分散液（P-6～P-9）を製造した。

(14)

第 2 表

No	組 成
P-6	P-2の組成中酸化鉄を除いたもの
P-7	P-3の組成中酸化鉄を除いたもの
P-8	P-4の組成中酸化鉄を除いたもの
P-9	P-5の組成中酸化鉄を除いたもの

前記の遊元成分含有液及び有機過酸化化合物含有液について、各種組合せを行なつて粘着剤を調製し、これらを用いてフェライトマグネット（プレス焼結品、研削なし、外径60mm、内径32mm、高さ約11mm）とヨーク及びプレートとを接合し、室温にて1日養生後着磁を行ない、プレート／ヨーク間隙部の磁束密度を測定した。

又、前記のフェライトマグネットを研削し、高さ10mmの平滑面をもつたマグネットについても同様な試験を行なつた。

結果を第3表に示す。尚、試験法は次の通りである。

## (1) 接合方法

ヨーク上に二液を重ね塗りするかあるいはプライマーを塗布後主剤を塗布しマグネットを重ね、半回転させる。次にマグネットに同様に接着剤を塗布し、プレートを重ねたあと半回転し、プレートとヨークの間隙にスペーサーと呼ばれる治具を挿入する。

## (2) 磁束密度

ガウスメーターを用い、ホール素子プローブにより空隙有効磁束密度を測定した。

## (3) 落下衝撃強度

75度の傾斜角をもつ平板の1m上方から接着体をすべらせ下方の鋼製のエツツがヨーク、あるいはプレートの外周部と衝突するように落下させる。接着面よりはずれるまでの落下回数を示す。

評価は以下のとおりである：

A：30回をこえる

B：10回～30回

C：10回未満

(15)

(16)

第 3 表

No	遊元成分含有液	組成 有機過酸化 化合物含有液	接着層に 強磁性 体の有無	密 度 ( ガウス )		落下衝撃 試験結果
				未研磨マグネット	研磨マグネット	
実施例1	R-1	P-1	有	6680	6290	A
実施例2	“	P-2	“	6650	6410	A
実施例3	“	P-3	“	6570	6400	A
実施例4	“	P-4	“	6640	6390	B
実施例5	“	P-5	“	6590	6370	A
実施例6	“	P-6	“	6620	6280	A
実施例7	“	P-7	“	6540	6410	A
実施例8	“	P-8	“	6630	6390	A
実施例9	“	P-9	“	6680	6380	A
実施例10	R-2	P-1	“	6690	6400	A
実施例11	“	P-2	“	6650	6290	A
実施例12	“	P-3	“	6620	6300	A
実施例13	“	P-4	“	6580	6400	A
実施例14	“	P-5	“	6620	6320	A
実施例15	“	P-6	“	6590	6330	B
実施例16	“	P-7	“	6620	6410	A
実施例17	“	P-8	“	6570	6290	A
実施例18	“	P-9	“	6650	6280	A
比較例1	R-3	P-1	無	5880	6140	A
比較例19	“	P-2	有	6630	6380	A
比較例20	“	P-3	“	6680	6410	A
実施例21	“	P-4	“	6590	6290	A
実施例22	“	P-5	“	6600	6300	A
比較例2	“	P-6	無	5740	6010	A
比較例3	“	P-7	“	5810	6090	A
比較例4	“	P-8	“	5790	6050	A
比較例5	“	P-9	“	5800	6100	A
比較例6	R-4	P-1	“	5930	6120	A
実施例23	“	P-2	有	6640	6400	B
実施例24	“	P-3	“	6680	6320	A
実施例25	“	P-4	“	6590	6380	A
実施例26	“	P-5	“	6580	6290	A
比較例7	“	P-6	無	5790	6090	B
比較例8	“	P-7	“	5830	6120	A
比較例9	“	P-8	“	5820	6050	A
比較例10	“	P-9	“	5860	6130	A

## 比較例 1 1

エポキシ樹脂（シエル化学社製、商品名エポコート 815）1800g に 250 メッシュの酸化鉄微粉（ $Fe_2O_3$ ）500g を加え、ニーダーにて混合し、均一な分散液を製造した。この硬化剤としてポリアミド系硬化剤（富士化成工業製、トーマイド 235S）を、前記エポキシ樹脂の均一分散液 100 重量部に対し 30 重量部を添加して完全に混合して接着剤を調製し、これを用いてフェライトマグネット（プレス焼結品、研削なし、外径 60 mm、内径 32 mm）とヨーク及びプレートを接着し 5 組の接着体を作製し室温で 1 日養生後前記の落下衝撃強度を測定した。

接着体 No.      マグネットがヨークあるいはプレートから脱落するまでの落下回数

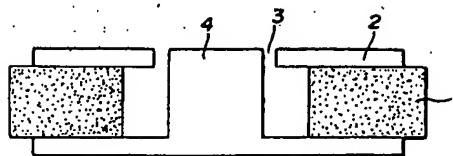
1	2
2	4
3	1
4	3
5	2

(18)

## 4. 図面の簡単な説明

添付図面はフェライトマグネットを用いたスピーカーにおける磁気回路を示す。

- 1 … 環状に成形焼結したフェライトマグネット
- 2 … 外磁極プレート
- 3 … 磁束空隙
- 4 … 内磁極プレート（ヨーク）



(19)